

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2861806号

(45)発行日 平成11年(1999) 2月24日

(24)登録日 平成10年(1998)12月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 3 C	4/08	C 0 3 C	4/08
A 6 1 K	7/00	A 6 1 K	7/00 B
	7/02		7/02 N
	7/42		7/42
C 0 3 B	37/005	C 0 3 B	37/005

請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-117846	(73)特許権者	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11 号
(22)出願日	平成 6 年(1994) 5 月31日	(72)発明者	堂下 和宏 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号 日 本板硝子株式会社内
(65)公開番号	特開平7-315859	(72)発明者	横井 浩司 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号 日 本板硝子株式会社内
(43)公開日	平成 7 年(1995)12月 5 日	(72)発明者	竹村 和夫 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番11号 日 本板硝子株式会社内
審査請求日	平成 8 年(1996) 4 月19日	(74)代理人	弁理士 大野 精市
		審査官	八原 由美子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属酸化物微粒子を内部に分散したフレーク状ガラスにおいて、前記金属酸化物微粒子が水酸基を有するコロイド粒子から由来していて 1 ～ 3 0 0 n m の粒子径を有する酸化チタン微粒子からなり、かつその酸化チタン微粒子が前記ガラス中で凝集することなく実質的に単粒子の形でその含有量が 1 ～ 6 0 重量%になるように分散しており、波長が 4 0 0 ～ 8 0 0 n m の可視光に対する透過率がその全域にわたって 8 0 % 以上であ

る、表面が平滑な金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラス。

【請求項 2】 波長が 3 5 0 n m 以下の紫外線透過率が 5 % 以下である請求項 1 記載の金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラス。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の前記金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスを配合してある化粧料。

【請求項 4】

(1) それぞれ含水金属酸化物、金属水酸化物、または表面に水酸基を有する金属酸化物、のコロイド粒子 (酸化物換算)

0.3 ～ 2 0 重量%

(2) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物

5 ～ 5 0 重量%

(3) アルコール

1 0 ～ 5 0 重量%

(4) 酸触媒

(5) 水

ただし前記有機金属化合物(2)とアルコール(3)の合計は90重量%以下、からなる溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、これを乾燥させて塗布膜を剥離させ、焼結することを特徴とする、金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスの製造方法。

【請求項5】 前記コロイド粒子は含水酸化チタン(メタチタン酸)である請求項4記載の金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラス、特に例えば高い紫外線遮蔽能を有し、かつ可視光に対する透明性が高い紫外線遮蔽剤及び化粧料に適した表面の平滑性が高い金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラス、それを用いた化粧料、および、有機金属化合物を含む溶液を出発原料とし、表面が平滑な金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、フレーク状ガラスはプラスチック充填材、耐蝕ライニングあるいは塗料に使用されている。このようなフレーク状ガラスは、組成的にはソーダ石灰珪酸塩ガラス系が主で、約4ミクロンの厚さのものであり、熔融したガラスを風船の如く膨らませ、急冷、粉碎して製造されている。ところが、このフレーク状ガラスの内部に種々の物質を混入させ、新しい性能(例えば高耐熱性、紫外線遮蔽性、電磁遮蔽性等)を付与しようとすると、1)高温熔融状態を経るために添加物質の種類や量に制限がある、2)結晶化、分相等のために熱処理等の工程が必要である、等の理由から、効率良く高品質な製品を製造することは、事実上困難であった。

【0003】また別の製法として、加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物を含みかつ微粒子を分散させた溶液を、基材上、好ましくは表面が平滑な基板上に塗布し、乾燥して基材から剥離させた後、焼結する微粒子分散フレーク状ガラスの製造方法が知られている。

(特開昭63-126818、特開平1-143821、特開平4-92832)この微粒子として酸化チタンなどを用いて製造された金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスは塗料、プラスチックフィルム、プラスチック成型品、化粧料基材等に添加・配合され、透湿防止剤、表面改質剤、紫外線遮蔽剤として利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この方法に従い製造された、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の微粒子

0.001~5重量%

残部

分散フレーク状ガラスは、経時的に凝集することもなく、のびも良いものの、金属酸化物微粒子が当初から凝集体を形成しやすく、また特に要求されるフレーク状ガラスの厚みが小さい場合には、その凝集体の直径が大きくなって必然的にフレーク状ガラス表面から凝集体が突出する傾向が大きくなり、次のような種々の問題を生じる。

(1)本来特徴として有するフレーク状ガラス表面の平滑性、光沢性、すべり性が失われるので装飾性などを重んじる用途においては好ましくない。(2)金属酸化物微粒子として紫外線遮蔽作用を有する酸化チタンなどを用いる場合、フレーク状ガラス表面から露出した酸化チタンがその光触媒作用により周囲の樹脂材料や肌(化粧料の場合)を劣化させたり痛めたりするおそれが生じる。(3)可視光、紫外線、赤外線などの光を遮蔽または吸収する目的で金属酸化物微粒子を用いる場合、これが均一に分散分布しないため、効率的な光の遮蔽・吸収が行えなくなり、多量の金属酸化物微粒子を使用しなければならなくなって経済的でない。(4)またフレーク状ガラスに透明性・透視性がしばしば要求される場合があるが、金属酸化物微粒子の凝集体の発生により透明性・透視性が失われやすい。

【0005】本発明は上記の従来技術に鑑み、従来製造が困難であった、金属酸化物微粒子が均一に分散分布し、かつ表面の平滑性、透明度が高く、高い紫外線遮蔽能を有する金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラス、およびそれを簡単かつ効率的に製造することのできる方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本課題を解決するため、本発明者らは、有機金属化合物と水を含む溶液に添加すべき金属酸化物微粒子として表面に水酸基を有するものを用いることにより、より簡単かつ効率的に高品質な微粒子分散フレーク状ガラスが製造できることを見いだした。

【0007】すなわち本発明は、金属酸化物微粒子を内部に分散したフレーク状ガラスにおいて、前記金属酸化物微粒子が水酸基を有するコロイド粒子から由来して1~300nmの粒子径を有する酸化チタン微粒子からなり、かつその酸化チタン微粒子が前記ガラス中で凝集することなく実質的に単粒子の形でその含有量が1~60重量%になるように分散しており、波長が400~800nmの可視光に対する透過率がその全域にわたって80%以上である、表面が平滑な金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスである。また本発明は、

(1)それぞれ含水金属酸化物、金属水酸化物、または表面に水酸基を有する金属酸化物、のコロイド粒子(酸化物換算)

0.3~20重量%

(2) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物	5～50重量%
(3) アルコール	10～50重量%
(4) 酸触媒	0.001～5重量%
(5) 水	残部

ただし前記有機金属化合物(2)とアルコール(3)の合計は90重量%以下、からなる溶液を、表面が平滑な基板上に塗布し、これを乾燥させて塗布膜を剥離させ、焼結することを特徴とする、金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスの製造方法である。

【0008】本発明で用いるコロイドは、粒子表面に水酸基を有しておれば良く、好ましくはコロイド構成組成に水酸基を有しているものが良い。具体的には、含水金属酸化物 ($MxOy(OH)_z$ 、例えば $TiO(OH)_2$)、金属水酸化物 ($Mx(OH)_y$ 、例えば $Ti(OH)_4$)、または粒子表面に水酸基を有している金属酸化物粒子が、単成分あるいは二成分以上で用いられる。ただし、ここでMは各種金属原子、Oは酸素原子、Hは水素原子、x、y、zは自然数を示す。MとしてTi、Sn、Si、Fe、Zr、Al、Zn、Ce等が好ましく用いられる。このようなコロイドは、高含水率の液体中での単分散性に優れており、上記有機金属化合物と水を含む溶液中に、均一に分散する。含水金属酸化物 ($MxOy(OH)_z$ 、例えば $TiO(OH)_2$) および金属水酸化物 ($Mx(OH)_y$ 、例えば $Ti(OH)_4$) は一般に市販されており、また粒子表面に水酸基を有している金属酸化物粒子は、金属化合物、例えば硝酸第2鉄水溶液を沸騰水中に加えて加熱後、約30℃で数時間養生させることにより $\alpha-Fe_2O_3$ (ヘマタイト) のコロイド微粒子でその表面に水酸基を有しているものが得られる。

【0009】上記コロイドの分散質組成と、焼結後のフレーク状ガラスとなった時点での微粒子組成は必ずしも同じである必要はなく、多くの場合、焼結温度にもよるが、含水金属酸化物や金属水酸化物が、金属酸化物に変化する。

【0010】上記コロイドの粒径は、1nm以上1000nm以下、好ましくは1nm以上500nm以下が良い。粒径が1nmより小さいと、フレーク状ガラスとなった時点での微粒子径が大きくなり場合があり好ましくない。また粒径が1000nmより大きいと、有機金属化合物と水を含む溶液に安定に分散させることが難しくなり好ましくない。また500nmより大きい粒径のコロイドを使用すると、フレーク状ガラスとなった時点で、フレーク表面凹凸が大きくなる、透明性が損なわれる、等の場合がある。これらは、時によっては良くないので、500nmより大きいコロイドの使用はあまり好ましいとは言えない。特に微粒子が酸化チタン微粒子である場合には、その直径は、1nm以上、300nm以下である。1nmより小さいと微粒子による光散乱効果が小さくなり、紫外線遮蔽効果が低減するので好ましくない。また、300nmより大きいと、可視光

に対する透明性が損なわれ、やはり好ましくない。

【0011】上記コロイドの溶媒は、実質的にコロイド粒子が安定に分散していれば、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、プロパノール等の単体または混合体が好ましく、水がさらに好ましい。これら水及び低級アルコールは、上記有機金属化合物と水を含む溶液と簡単に混じり合い、また、フレーク化時及びフレーク化後の熱処理によって簡単に除去できるので良い。そのうち水は、上記フレーク状ガラス製造環境上最も好ましい。

【0012】上記コロイド粒子の含有量は、フレーク状ガラスとなった時点で、0.1重量%以上、80重量%以下である。0.1重量%より少ないと、実質的に微粒子を添加した効果が現れず、また80重量%より多いと、ガラス相が不連続になり、フレーク状ガラスが脆くなり、それぞれ好ましくない。実用上好ましくは1重量%以上、60重量%以下であるのが良い。特に酸化チタン微粒子含有量は、1重量%以上、60重量%以下が良い。含有量が1重量%より少ないと、紫外線遮蔽効果が充分でなく好ましくない。含有量が60重量%より多いとガラス相が不連続になり、フレーク状ガラスが脆くなる傾向があり、また可視光透明性も低くなるので好ましくない。

【0013】上記コロイドを、加水分解および重縮合が可能である上記有機金属化合物と水を含む溶液に添加する際、分散助剤を添加しても良い。分散助剤は、特に限定されず、一般に用いられる添加剤、例えば、リン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄等の電解質、各種界面活性剤、各種有機高分子、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が用いられ、その添加量は上記有機金属化合物と水を含む溶液に対して通常0.05～5重量%である。

【0014】上記コロイドを少なくとも表面に水酸基を有する微粒子源とすることにより、上記コロイドが上記有機金属化合物と水を含む溶液中に、均一に分散するので、最終的に得られるフレーク状ガラス中の微粒子分散性が非常に高く、優れた特性を有するものが、簡単に製造できる。

【0015】本発明に用いる有機金属化合物は、加水分解、脱水縮合を行うものであれば基本的にはどんな化合物でも良いが、アルコキシ基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的には、Si、Ti、Al、Zr等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が、単体あるいは混合体として用いられる。通常は微粒子の金属酸化物の金属の種類とは異なる金属の有機化合物が用

いられる。

【0016】上記有機金属化合物を含む溶液の溶媒は、実質的に上記有機金属化合物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が最も好ましく、上記有機金属化合物を1～30重量%の濃度で含有させる。

【0017】上記有機金属化合物の加水分解には水が必要である。これは、酸性、中性、塩基性の何れでも良いが、加水分解を促進するためには、塩酸、硝酸、硫酸等で酸性にした水を用いるのが好ましい。酸の添加量は特に限定されないが、有機金属化合物に対してモル比で0.001～2が良い。添加酸量が、モル比で0.001より少ないと、有機金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で2より多くても、もはや加水分解促進の効果が向上せず、酸が過剰となり好ましくない。

【0018】また、この添加する水は、上記コロイドの分散安定化のためにも必要である。水の添加量は、溶液

(1) それぞれ含水金属酸化物、金属水酸化物、または表面に水酸基を有する金属酸化物、のコロイド粒子(酸化物換算)

0.3～20重量%

(2) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物

5～50重量%

(3) アルコール

10～50重量%

(4) 酸触媒

0.001～5重量%

(5) 水

残部

を塗布し、0.06～50ミクロンの薄い膜とする。この膜が乾燥すると数分の1の膜厚みに収縮して、0.01～5μm厚みの膜となるが、基板は収縮しないので、膜に亀裂が発生し、フレーク状となる。基板と膜との剥離を容易に起こさせるためには、基板と膜との間に強い結合等の相互作用が少ない状態、例えば被塗布基材としてステンレスのような材質を用いることが好ましい。

【0021】上記基板表面に膜を形成する技術は、公知の技術を用いればよく、例えば、上記のコロイド、水、有機金属化合物を含む液体に基板を浸漬した後、引き上げる方法や、基板上に上記液体を滴下し、基板を高速で回転させる方法、基板上に上記液体を吹き付ける方法等が用いられる。

【0022】本発明で製造されるフレーク状ガラスの厚みは、溶液あるいは製膜条件等によって変化するが、概ね5ミクロンから0.05ミクロンの間である。5ミクロンより厚いと、製膜後の自由表面と基板付近との乾燥速度の差が大きくなりすぎ、基板に平行な方向での膜間剥離が発生するようになる。逆に0.05ミクロンより薄いと、基板と膜との付着力が大きくなりすぎ、膜が基板から剥離しなくなる。

【0023】焼結に関しては、その方法に特に制限はない。焼結温度および時間は、マトリックスのゲルからガラスへの転移を確実にするような条件以上で、剥離後のフレーク状ゲルを加熱することが好ましく、通常は300

の10重量%以上、80重量%以下が良い。ただしここで言う水分量は、上記コロイド中に含まれているものと、新たに添加する水の総計である。水添加量が、溶液の10重量%より少ないと、上記コロイドが安定に存在できなくなる傾向が強くなり、好ましくない。また、水添加量が、溶液の80重量%より多いと、溶液中の固形分換算濃度が低くなりすぎて、フレークの収率が低くなり、好ましくない。

【0019】その他、上記溶液の特性を変化させるために、有機増粘剤等を添加しても良い。しかし、この添加量が多いと、最終段階の加熱で炭化することがあるので、添加量は10重量%以下にとどめるべきである。

【0020】本発明で使用する基板は金属、ガラスあるいはプラスチック等の材質で、表面が平滑なものを用いる。このような基板に、上記のコロイド、酸触媒、水、有機金属化合物、および有機金属化合物の溶媒を含む液体、このましくは次の組成の溶液、

～1200℃で10分間～5時間加熱する。使用する目的によっては、乾燥後の焼結を行わなくてもよい場合がある。この焼結によってフレーク状ガラスの機械的強度は増大するが、その厚みおよび寸法は更に3～10%程度減少する。

【0024】金属酸化物微粒子として表面に水酸基を有する酸化チタンを用いた金属酸化物微粒子分散高透明フレーク状ガラスは、屈折率が1.3～1.6の範囲にある媒質中に分散した時、波長400～800nmの可視光に対する透過率が全域にわたって80%以上である。ただし、ここで言う透過率はJISK0115の方法に従い、媒質のみの透過率を100%として、分光光度計により測定した値である。

【0025】本発明の表面が平滑な金属酸化物(特に酸化チタン)微粒子分散フレーク状ガラスを用いた化粧料には、上記酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスの他、必要に応じ、通常用いられている顔料等を併用しても、何等差し支えない。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、弁柄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム等の無機顔料、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス等の真珠光沢顔料、タール色素、天然色素、シリカビーズ、ナイロン、アクリル等のプラスチックビーズ等の粉体、タルク、カオリン、マイカ、セリサイト、その他の雲母類、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、クレイ類等が例示される。

【0026】上記酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスの配合量としては、その目的とする化粧料の種類により異なるが、顔料等の固体成分に対して1~80重量%の範囲で用いられ、特に2~50重量%の範囲が好ましい。これ以下の含有量では、紫外線遮蔽効果が顕著に発揮されないし、逆に上限より多くのフレーク状ガラスを添加しても、紫外線遮蔽効果は上がらず、他の顔料成分が減少し、色調を整えたり、皮膚への付着性を上げることが困難になる。

【0027】また、本発明で用いる酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスの化粧料中での分散性を向上させたり、感触を良くするために、このフレーク状ガラスの表面処理を施して、改質することは何等差し支えない。例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサン、反応性アルキルポリシロキサン、金属石鹸の他、水素添加レシチン、アシルアミノ酸、アシル化コラーゲンのアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、チタン、亜鉛、ジルコニウム、鉄より選ばれた金属塩等の、いわゆる疎水化剤で表面処理を行うと、フレーク状ガラスの表面は親水性から疎水性に変わるため、化粧料の調合時に添加する油剤との馴染みが良くなり、感触の良い化粧料となる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例-1

市販の含水酸化チタンコロイド $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (商品名：チタニアゾルCS-N、石原産業(株)製、二酸化チタン換算含有量約30重量%、粒子径30~60nm、水分散) 600ml、0.2規定の硝酸9500ml、分散助剤としてのヘキサメタリン酸ナトリウム20g、シリコンテトラメトキシド5400ml、エタノール3380ml、2-プロパノール3380mlを混合し、35℃で約70時間養生して塗布液とした。この液に、表面を研磨して平滑にした厚さ0.5mmのステンレス板を浸漬し、約30cm/minの速度で引き上げた。(浸漬塗布厚みは約10μm)これを100℃で乾燥して、ゲル膜を剥離し、1000℃で3時間焼結し、平均粒径が約100μmの焼結フィルムが得られた。この焼結フィルムをx線回折法で調べたところ、アナターゼ型二酸化チタンが検出されたのみであり、マトリックスはシリカガラス状態であった。化学分析の結果、二酸化チタンの含有量は、約9.5重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、図1に示すように直径が30~60nmの二酸化チタン微粒子が、シリカガラスマトリックス中に平均的に分散して位置しているのが観察された。

【0029】この焼結フレークをジェットミルで粉砕、分級して、平均粒径約10μmとした。走査型電子顕微鏡でこのフレークを観察したところ、図2に示すようにフレークの表面は非常に平滑であり、フレーク厚みは約0.6μm(600nm)であった。

【0030】このフレークをビニル系樹脂(硬化後の

屈折率が約1.5)中に約10重量%混入分散させた塗料を基板の上に塗布乾燥して、約0.15mm厚みのフィルムとして、分光光度計で透過率を測定したところ、波長400~800nmの可視光透過率が、全域にわたって95%以上であり、かつ波長350nm以下の紫外線透過率が5%以下であり、可視光に対して透明で紫外線を有効に遮蔽するフレーク状ガラスであることが確認された。

【0031】実施例-2

実施例1に用いたものと同じ含水酸化チタンコロイド $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (チタニアゾルCS-N) 5520ml、2.3規定の硝酸9900ml、シリコンテトラメトキシド4300ml、エタノール1100ml、2-プロパノール1100mlを混合し、50℃で約40時間養生して塗布液とした。この塗布液を用いて、実施例-1と同様な方法で焼結フレークを得た。このフレークを、x線回折法で調べたところ、アナターゼ型二酸化チタンが検出されたのみであり、化学分析の結果、焼結フレーク中の二酸化チタンの含有量は、約55重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、30~80nmの大きさの二酸化チタン微粒子が、シリカガラスマトリックス中に単分散しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、その表面は非常に平滑であり、フレークの厚みは約0.8μm(800nm)であった。

【0032】実施例-3

0.1mol/lのチタンイソブトキシドの無水エタノール溶液に、2規定塩酸を滴下して、攪拌養生し、水酸化チタンゾルを得た。これを限外濾過法で濃縮し、二酸化チタン換算含有量約10重量%、粒子径30~80nmの水酸化チタンコロイドを得た。この水酸化チタンコロイド2500ml、0.02規定の硝酸8000ml、シリコンテトラメトキシド5400ml、エタノール2350ml、2-プロパノール3850mlを混合し、40℃で約55時間養生して塗布液とした。

【0033】この塗布液を用いて、実施例-1と同様な方法で焼結フレークを得た。このフレークを、x線回折法で調べたところ、アナターゼ型二酸化チタンが検出されたのみであり、マトリックスはガラス状態であった。化学分析の結果、二酸化チタンの含有量は、約9.5重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、30~80nmの直径の二酸化チタン微粒子が、シリカガラスマトリックス中に単分散しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は非常に平滑であり、厚みは約0.6ミクロン(600nm)であった。

【0034】実施例-4

0.35mol/lの硝酸鉄水溶液5000mlを加熱して沸騰させ、2規定の水酸化カリウム水溶液を滴下して、pHを7にした。室温に戻した後、生じた赤色沈殿物を分離、水洗し、150℃のオートクレーブ中で10時間養生した。pHが9の水と、イオン交換水によって洗浄し、pHが2の硝酸を含む水で希釈して、約20重量%

のヘマトイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) コロイドを得た。動的光散乱法で、コロイド粒子径を測定したところ、平均粒子直径は約110nmであった。

【0035】このヘマトイトコロイド2000ml、シリコンテトラメトキシド2200ml、エタノール1000ml、2-プロパノール1000mlを混合し、40℃で約60時間養生して塗布液とした。この液の中に、表面を研磨して平滑にした厚さ0.5mmのステンレス板を浸漬し、30cm/minの速度で引き上げた。これを150℃で乾燥して、板表面のゲル膜を剥離し、950℃で1時間焼結した。焼結後、X線回折法で調べたところ、シャープなヘマトイトのピークが検出されたのみであり、マトリックスはガラス状態であった。化学分析の結果、ヘマトイトの含有量は、約30重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、約80～140nm大のヘマトイト微粒子が、シリカガラスマトリックス中に単分散しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は非常に平滑であり、厚みは約0.6ミクロンであった。この焼結フレークをジェットミルで粉碎、分級して、平均粒径約10ミクロンとし、透明なビニル系樹脂（硬化後の屈折率が約1.5）中に約5重量%分散して、約0.15mm厚みの樹脂フィルムとして、分光光度計で透過率を測定したところ、波長700～800nmの可視光透過率が、波長全域にわたって85%以上であり、かつ波長350nm以下の紫外線透過率が5%以下であり、可視光に対する透明性が高く、紫外線を有効に遮蔽する赤褐色フレーク状ガラスであることが確認された。

【0036】実施例-5

約3000mlの沸騰水中に、1規定の硝酸第二鉄水溶液600mlを加え、加熱し、約20分間沸騰させた。引き続き、60℃で5時間、30℃で30時間養生させ、水で2倍に希釈して、赤褐色のコロイドを得た。コロイドの組成をX線回折等の技術を利用して解析したところ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) と $\text{FeO}(\text{OH})$ (含水酸化鉄) 及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (水酸化鉄) のそれぞれの粒子の混合物であることがわかった。

動的光散乱法により粒子径を測定したところ、粒子径は50～120nmであった。

【0037】このコロイド8600ml、シリコンテトラメトキシド4900ml、エタノール3000ml、2-プロパノール3000mlを混合し、35℃で約70時間養生して塗布液とした。この液の中に、表面を研磨して平滑にした厚さ0.5mmのステンレス板を浸漬し、30cm/minの速度で引き上げた。これを150℃で乾燥して、板表面のゲル膜を剥離し、1000℃で5時間焼結した。焼結後、X線回折法で調べたところ、シャープな $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) のピークが検出されたのみであり、マトリックスはガラス状態であった。化学分析の結果、ヘマトイトの含有量は、約6.3重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、約40～120nm大のヘマトイト微粒子が、シリカガ

ラスマトリックス中に単分散しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は非常に平滑であり、厚みは約0.6ミクロンであった。

【0038】実施例-6

酸化セリウム換算で0.5重量%となる塩化セリウム水溶液に、15% アンモニア水をpHが9になるまで、ゆっくりと添加し、含水酸化セリウムの沈降ゲルを得た。この沈降ゲルを、遠心分離器で分離、脱水、洗浄後、沈降ゲル500gに35%過酸化水素水600gと水130gとを加え、80℃に加熱して、透明なゾルを得た。このゾルを酸化セリウム換算で0.2重量%となるように、水で希釈後、95℃でオートクレーブで50時間加熱養生して、酸化セリウムと含水酸化セリウムの混合コロイドを得た。このコロイドを真空蒸発法で酸化セリウム換算濃度が10重量%となるまで濃縮した。得られたコロイドは粒子径10～30nmであった。

【0039】このコロイド2500ml、0.05規定の硝酸8000ml、シリコンテトラメトキシド5400ml、エタノール3500ml、2-プロパノール3500mlを混合し、40℃で約55時間養生して塗布液とした。

【0040】この塗布液を用いて、実施例-1と同様な方法で焼結フレークを得た。このフレークを、X線回折法で調べたところ、酸化セリウムが検出されたのみであり、マトリックスはガラス状態であった。化学分析の結果、酸化セリウムの含有量は、約9.5重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、10～40nm大の酸化セリウム微粒子が、シリカガラスマトリックス中に単分散しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は非常に平滑であり、厚みは約0.4ミクロンであった。

【0041】また上記ゾルの95℃50時間加熱養生に代えて95℃で500時間加熱養生したところ、酸化セリウム単体のコロイドが得られた。その後上記と全く同じ処理をしたところ、10～40nm大の酸化セリウム微粒子が、シリカガラスマトリックス中に単分散しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は非常に平滑であり、厚みは約0.4ミクロンであった。

【0042】比較例-1

市販の微粒子酸化チタン（商品名：MT-500B、テイカ（株）製、一次粒子径20～50nm、ルチル型）を、市販のペイントシェーカーを用いて、10重量%となるように水に分散させた。この懸濁液2500ml、0.24規定の硝酸8000ml、シリコンテトラメトキシド5400ml、エタノール3380ml、2-プロパノール3380mlを混合し、35℃で約70時間養生して塗布液とした。この塗布液中の二酸化チタン濃度は、実施例-1の塗布液中の二酸化チタン換算濃度とほぼ同じである。

【0043】この塗布液を用いて、実施例-1と同様な方

法で焼結フレークを得た。化学分析の結果、二酸化チタンの含有量は、約4.8重量%であった。これは、塗布液中で二酸化チタン微粒子が沈降したためであると見なされる。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、図3に示すようにシリカガラスマトリックス中に単分散している微粒子は少なく、微粒子が1万個ないし数万個凝集して直径が数ミクロン程度の凝集体を形成しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面に、二酸化チタン凝集体の凹凸が認められ、平滑性は悪かった。焼結フレーク厚みは約0.6ミクロンであった。この表面の凹凸は二酸化チタン微粒子の凝集体の直径（数ミクロン）がシリカガラスマトリックスのフレークの厚み（約0.6μm）よりも上回っていることの当然の帰結でもある。

【0044】この焼結フレークをジェットミルで粉碎、分級して、平均粒径約10ミクロンとし、透明なビニル系樹脂（硬化後の屈折率が約1.5）中に約10重量%分散して、約0.15mm厚みの樹脂フィルムとして、分光光度計で透過率を測定したところ、波長400～800nmの可視光透過率が、40～50%であり、波長350nm以下の紫外線透過率が2%以下であった。すなわち、紫外線遮蔽性能は高いものの、可視光に対する透明性がかなり低下したフレーク状ガラスであることが確認された。このような低い可視光透明性は焼結フレーク内部および表面に突出した

二酸化チタン凝集体による可視光の散乱・吸収によるものと考えられる。

比較例-2

市販の微粒子酸化鉄（商品名：ナノタイト、昭和電工（株）製、一次粒子径40～60nm、Hematite）を、市販のペイントシェーカーを用いて、3.2重量%となるように水に分散させた。この懸濁液4300ml、0.3規定硝酸4300ml、シリコンテトラメトキシド4900ml、エタノール3000ml、2-プロパノール3000mlを混合し、35℃で約70時間養生して塗布液とした。この塗布液中の酸化鉄濃度は、実施例-3の塗布液中の酸化鉄換算濃度とほぼ同じである。

【0045】この塗布液を用いて、実施例-3と同様な方法で焼結フレークを得た。化学分析の結果、ヘマタイトの含有量は、約2.1重量%であった。これは、塗布液中で酸化鉄微粒子が沈降したためであると見なされる。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、シリカガラスマトリックス中に単分散している微粒子は少なく、数ミクロン程度の凝集体を形成しているのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面に酸化鉄微粒子凝集体の凹凸が認められ、平滑性は悪かった。厚みは約0.6ミクロンであった。

【0046】実施例-6及び比較例-3

以下の配合でパウダーファンデーションを作製した。

成分-1

配合量（重量%）

実施例-1で作製した本発明のフレーク状ガラス	5.0
タルク	74.7
マイカ	9.1
酸化チタン（一次粒子径200～250nm）	3.8
微粒子酸化チタン（一次粒子径30～50nm）	1.9
ステアリン酸マグネシウム	2.9
弁柄	0.5
黄色酸化鉄	0.8
黒色酸化鉄	0.1
シルクパウダー	0.5

【0047】

成分-2

配合量（重量%）

スクワラン	0.5
セスキオレイン酸ソルピタン	0.1

成分-3

配合量（重量%）

香料	0.1
----	-----

【0048】成分-1をヘンシェルミキサーを用いて、5分間攪拌した。これに、70℃にて均一に溶解した成分-2を滴下しながら、攪拌混合を行った。さらに、成分-3を添加後、1分間攪拌混合し、アトマイザーにより粉碎して製品-1（実施例-6）を得た。成分-1中の本発明フレーク状ガラスを添加しなかった以外は、上記と全く同

じ方法で製品-2（比較例-3）を得た。

【0049】製品-1及び製品-2のそれぞれ0.22gを採取し、被験者5人の背中の中腹部の皮膚4cm×5cmに均一に、隣接して塗布し、8月の伊豆で午前11時から午後2時の間で30分～3時間直射日光に晒した後、その日焼け程度を観察した。

【0050】表-1は、その結果を示したものである。5人の被験者の日焼けの程度の平均値を次の分類で判定した

- 1 ; ほとんど日焼けせず
 - 2 ; 日焼けしたことが判る
 - 3 ; やや赤く日焼けした
 - 4 ; かなり赤く日焼けした
 - 5 ; 激しい日焼けし、後に皮膚が剥離した
- 30分経過後、目視ではほとんど差が認められなかった

が、1時間経過後から顕著な差が認められるようになり、本発明の酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスを配合した粉体（製品-1、実施例-6）を塗布した皮膚の日焼けは、上記フレーク状ガラスを配合しなかった粉体（製品-2、比較例-3）を塗布した場合に比較して、大幅に低減されていた。

【0051】

【表1】

表-1

	本発明の粉体（製品-1） （実施例-6）	比較の粉体（製品-2） （比較例-3）
30分後	1	1
1時間後	1	3
2時間後	1	5
3時間後	2	5

【0052】上記2種の製品を、女性パネラー20名に10日間使用させ、最高点を5点、最低点を1点とする5段階法にて、評価した官能テストの平均点の結果を表-2に

示す。

【0053】

【表2】

表-2

項目	本発明の粉体（製品-1） （実施例-6）	比較の粉体（製品-2） （比較例-3）
のび	4.8	1.6
つき	4.6	3.8
透明感	4.8	3.5
光沢感	4.4	2.8
色感	4.3	3.2
性能持続性	4.8	2.0

【0054】このように、本発明の化粧料は、のびやつき（付着性）が良く、透明感、光沢感が良好で、発色に優れ、色あせしにくいことが、確認された。

【0055】実施例-7

市販の含水酸化チタンコロイド（商品名：チタニアゾルCS-N、石原産業（株）製、二酸化チタン換算含有量約30重量%、粒子径30～60nm、水分散）175ml、0.01規定の硝酸6430ml、シリコンテトラメトキシド5390ml、エタノー

ル5000ml、2-プロパノール5000mlを混合し、超音波照射を行いながらヘキサメタリン酸ナトリウム3gを添加し、35℃で約70時間養生して塗布液とした。

【0056】この塗布液を用いて、実施例-1と同様な方法で焼結フレークを得た。化学分析の結果、二酸化チタンの含有量は、約3重量%であった。透過型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、10～50nm大の二酸化チタン微粒子が、シリカガラスマトリックス中に単分散して

いるのが観察された。また走査型電子顕微鏡でフレークを観察したところ、表面は非常に平滑であり、厚みは約0.5ミクロンであった。

【0057】焼結フレークをジェットミルで粉碎、分級して、平均粒径約10ミクロンとし、ビニル系樹脂（硬化後の屈折率が約1.5）中に約20重量%分散して、約0.3mm厚みのフィルムとして、分光光度計で透過率を測定したところ、波長400～800nmの可視光透過率が、全域にわたって95%以上であり、かつ波長330nm以下の紫外線透過率が5%以下であり、可視光に対して透明で紫外線を有効に遮蔽するフレーク状ガラスであることが確認された。

【0058】比較例-4

市販の微粒子酸化チタン（商品名：MT-500B、ティカ（株）製、一次粒子径20～50nm、ルチル型）を、市販のペイントシーカーを用いて、ビニル系樹脂（硬化後の屈折率が約1.5）中に約0.6重量%分散し、約0.3mm厚みのフィルムとして、分光光度計で透過率を測定したところ、波長400～800nmの可視光透過率が約90%であり、波長330nm以下の紫外線透過率が約70%であった。ビニル系樹脂中に約6重量%分散した同厚みのフィルムでは、波長400～800nmの可視光透過率が、45～55%であり、かつ波長350nm以下の紫外線透過率が5%以下であった。

【0059】すなわち、微粒子酸化チタンは、均一に分散するのが困難であり、少量添加では、紫外線遮蔽が充

分でない。多量に添加した場合には、紫外線遮蔽能が向上するが、粒子凝集による隠蔽性が現れ、可視光透明性が低くなる。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、粒子表面に水酸基を有するコロイドと水と有機金属化合物を含む溶液を用いることにより、簡単に微粒子の単分散状態を得られ、表面の平滑性が高い高品質な微粒子分散フレーク状ガラス、および高い紫外線遮蔽能を有し、かつ可視光に対する透明性が高い、紫外線遮蔽剤としての酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスが得られこれを配合した化粧料は、酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスの可視光透明性が高く、経時的な変化もないので、発色性の良い安定な製品となる。また、酸化チタン微粒子分散フレーク状ガラスが、互いに凝集することもなく、良好なすべり性を示すことから、伸展性（のび）が良く、使用触感に優れた製品となる。またこれらの微粒子分散フレーク状ガラスをより簡単かつ効率的に製造することができる。

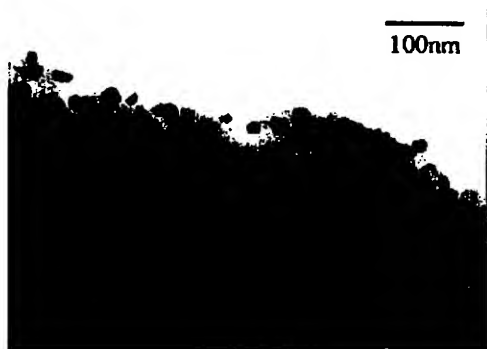
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスの電子顕微鏡写真（高倍率）

【図2】 本発明の金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスの他の電子顕微鏡写真

【図3】 比較のための金属酸化物微粒子分散フレーク状ガラスの電子顕微鏡写真

【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 0 3 C 12/00

識別記号

F I
C 0 3 C 12/00

(56)参考文献 特開 平6-116520 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁶, D B名)
C03B 37/00 - 37/16
C03C 1/00 - 14/00